

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012339082 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-145189/199913

XRAM Acc No: C99-042647

XRXPX Acc No: N99-105717

**Extended service life organic electroluminescent device - comprises substrate, organic EL structure stacked on substrate, and sealing plate located on organic EL structure kept predetermined spacing from it with spacer**

Patent Assignee: TDK CORP (DENK )

Inventor: EBISAWA A; ENDO H; KATO H; ONITSUKA O; SHIMAMURA J; YASUKAWA K

Number of Countries: 027 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
EP 899987	A1	19990303	EP 98306937	A	19980828	199913 B
JP 11074074	A	19990316	JP 97249736	A	19970829	199921
JP 11214152	A	19990806	JP 98306298	A	19981013	199942
US 6268071	B1	20010731	US 98143088	A	19980828	200146
JP 3288276	B2	20020604	JP 97249736	A	19970829	200240

Priority Applications (No Type Date): JP 97311455 A 19971027; JP 97249736 A 19970829

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 899987	A1	E	16 H05B-033/04	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11074074	A	11 H05B-033/04
JP 11214152	A	13 H05B-033/04
US 6268071	B1	H05B-035/04
JP 3288276	B2	12 H05B-033/14 Previous Publ. patent JP 11074074

Abstract (Basic): EP 899987 A

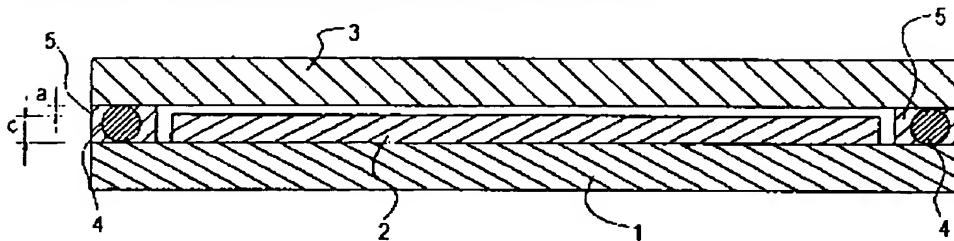
The organic electroluminescent (EL) device comprises a substrate (1), an organic EL structure (2) stacked on the substrate, a sealing plate (3) located on the organic EL structure and kept a predetermined spacing from it with a spacer (4), and a sealing adhesive (5) for fixing the sealing plate on the substrate and closing up the structure. The sealing adhesive is a photo-curing type which, after curing, generates amounts of gases when heated to 85 deg. C for 60 minutes such that the total amount of low molecular weight, straight-chain aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, alicyclic hydrocarbons or heterocyclic compounds, all optionally substituted, and siloxanes is 200 psi g/g or less calculated as benzene.

USE - As a high-intensity light source for a display device.

ADVANTAGE - Limiting gas emission from the cured adhesive extends the service life of the device by preventing a reduction in light emission or formation of dark spots.

Dwg.1/1

D:\Program Files\Dialog\DialogLink\Graphics\32.bmp



Title Terms: EXTEND; SERVICE; LIFE; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE;  
COMPRIZE; SUBSTRATE; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; STRUCTURE; STACK;  
SUBSTRATE; SEAL; PLATE; LOCATE; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; STRUCTURE;  
KEEP; PREDETERMINED; SPACE; SPACE

Derwent Class: A85; E14; G03; L03; U14; X26

International Patent Class (Main): H05B-033/04; H05B-033/14; H05B-035/04

International Patent Class (Additional): C09J-009/00; C09J-163/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A01E2; A11-C01C; A11-C02B; A12-E11A; E05-E;  
E07-A04; E07-H; E10-E04H; E10-H04D1; E10-J02A2; E10-J02B4; E10-J02C4;  
E10-J02D; E11-Q02; G03-B02E2; L03-C04

Manual Codes (EPI/S-X): U14-J; X26-J

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* F000 F010 F021 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M750 M903 M904  
N164 Q140 Q331 Q454 9913-AO301-K 9913-AO301-X  
\*02\* B414 B712 B713 B720 B744 B796 B798 B832 B833 M210 M211 M212 M213  
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
M250 M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M750 M903 M904 N164  
Q140 Q331 Q454 9913-AO302-K 9913-AO302-X  
\*03\* M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M320 M416 M610 M620 M750 M903 M904 N164 Q140  
Q331 Q454 R90120-K R90120-X  
\*04\* G000 G040 G100 G221 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M610 M750  
M903 M904 N164 Q140 Q331 Q454 R90121-K R90121-X  
\*05\* G000 G050 G553 G563 M280 M320 M415 M510 M520 M530 M541 M610 M750  
M903 M904 N164 Q140 Q331 Q454 R90125-K R90125-X  
\*06\* G010 G100 H6 H604 H641 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M750 M903  
M904 M910 N164 Q140 Q331 Q454 R01398-K R01398-X  
\*07\* F012 F014 F140 J5 J521 L9 L922 M210 M211 M240 M281 M320 M413 M510  
M521 M530 M540 M750 M903 M904 M910 N164 Q140 Q331 Q454 R00844-K  
R00844-X  
\*08\* H4 H402 H482 H8 M280 M313 M321 M331 M342 M383 M391 M416 M620 M750  
M903 M904 M910 N164 Q140 Q331 Q454 R00137-K R00137-X  
\*09\* G010 G100 M210 M211 M240 M281 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M610  
M750 M903 M904 M910 N164 Q140 Q331 Q454 R00862-K R00862-X

Polymer Indexing (PS):

<01>  
\*001\* 018; P0464-R D01 D22 D42 F47; M9999 M2073; K9847-R K9790; L9999  
L2391; L9999 L2073; K9869 K9847 K9790  
\*002\* 018; ND01; Q9999 Q6644-R; Q9999 Q7512; N9999 N5721-R

Derwent Registry Numbers: 0137-U; 0844-U; 0862-U; 1398-U

Specific Compound Numbers: R90120-K; R90120-X; R90121-K; R90121-X; R90125-K  
; R90125-X; R01398-K; R01398-X; R00844-K; R00844-X; R00137-K; R00137-X;  
R00862-K; R00862-X

Generic Compound Numbers: 9913-AO301-K; 9913-AO301-X; 9913-AO302-K;  
9913-AO302-X

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-74074

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 33/04  
C 09 J 9/00  
163/00

識別記号

F I

H 05 B 33/04  
C 09 J 9/00  
163/00

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-249736

(22)出願日 平成9年(1997)8月29日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 安川 浩司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 遠藤 広行

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
一ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 経時劣化を極力抑え、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 基板上に積層された有機EL構造体と、この有機EL構造体上に所定の空隙を置いて配置される封止板と、この封止板を基板上に固定すると共に前記有機EL構造体を密閉する封止用接着剤とを有し、前記封止用接着剤は光硬化型の接着剤であって、光硬化後に85℃、60分の加熱条件により発生するガスのうち、置換されていてもよい低分子の直鎖状脂肪族炭化水素、置換されてもよい芳香族炭化水素、置換されていてもよい脂環式炭化水素、置換されていてもよい複素環化合物およびシロキサンの総計が、ベンゼン換算で200μg/g以下である有機EL素子とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に積層された有機EL構造体と、この有機EL構造体上に所定の空隙を置いて配置される封止板と、

この封止板を基板上に固定すると共に前記有機EL構造体を密閉する封止用接着剤とを有し、

前記封止用接着剤は光硬化型の接着剤であって、光硬化後に85℃、60分の加熱条件により発生するガスのうち、

置換されていてもよい低分子の直鎖状脂肪族炭化水素、置換されていてもよい芳香族炭化水素、置換されていてもよい脂環式炭化水素、置換されていてもよい複素環化合物およびシロキサンの総計が、

ベンゼン換算で200μg/g以下である有機EL素子。

【請求項2】 前記接着剤はカチオン重合エポキシUV硬化型接着剤である請求項1の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するための封止板を固定する接着剤の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体(A1q3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】 ところで、有機EL素子は、水分に極めて弱いという問題がある。たとえば、水分の影響により、発光層と電極層の間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光が維持できなくなってしまうといった問題が生じている。

【0004】 この問題を解決するための一方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断するする技術が知られている。

【0005】 しかし、このような封止層等を設けたとしても、駆動時間の経過に伴い発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして素子が劣化し、ついには使用不能になってしまいういう問題を有していた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、経時劣化を極力抑え、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、有機EL素子を劣化させる要因について種々検討した結果、その原因の1つとして、封止用接着剤から生じるガスが有機EL素子の各構造膜と反応し、これにより素子が劣化することを見出し本発明に想到した。

【0008】 すなわち、上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 基板上に積層された有機EL構造体と、この有機EL構造体上に所定の空隙を置いて配置される封止板と、この封止板を基板上に固定すると共に前記有機EL構造体を密閉する封止用接着剤とを有し、前記封止用接着剤は光硬化型の接着剤であって、光硬化後に85℃、60分の加熱条件により発生するガスのうち、置換されていてもよい低分子の直鎖状脂肪族炭化水素、置換されていてもよい芳香族炭化水素、置換されていてもよい複素環化合物およびシロキサンの総計が、ベンゼン換算で200μg/g以下である有機EL素子。

(2) 前記接着剤はカチオン重合エポキシUV硬化型接着剤である上記(1)の有機EL素子。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の有機EL素子は、基板上に積層された有機EL構造体と、この有機EL構造体上に所定の空隙を置いて配置される封止板と、この封止板を基板上に固定すると共に前記有機EL構造体を密閉する封止用接着剤とを有し、前記封止用接着剤は光硬化型の接着剤であって、光硬化後に85℃、60分の加熱条件により発生するガスのうち、置換されてもよい低分子の直鎖状炭化水素、置換されてもよい芳香族炭化水素、および置換されてもよい複素環化合物の総計が、ベンゼン換算で200μg/g以下である。このように封止用接着剤から発生するガス量を所定の値以下に抑えることにより、有機EL構造体がガスに侵され、劣化することを防止できる。

【0010】 本発明に使用される封止用接着剤としては、光硬化型の接着剤で、ガス発生量が上記範囲内であれば特に限定されるものではないが、例えば、エステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート等の各種アクリレート、ウレタンポリエステル等の樹脂を用いたラジカル系接着剤や、エポキシ、ビニルエーテル等の樹脂を用いたカチオン系接着剤、チオール・エン付加型樹脂系接着剤等が挙げられ、中でも酸素による阻害が無く、光照射後も重合反応が進行するカチオン系接着剤が好ましい。

【0011】カチオン系接着剤としては、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤が好ましい。有機EL構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が140℃以下、特に80～100℃程度である。従つて、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が140～180℃程度であるため、その硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまうという問題がある。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化というような問題は生じないが、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤はアクリル系であり、その硬化の際にその成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させるという問題がある。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0012】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合があるが、この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決しておらず、本発明の有機EL素子に用いる接着剤としては好ましくない。

【0013】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の光照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、光照射により発生されたルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0014】上記接着剤の主成分たるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアリヨードニウムのルイス酸塩、トリアリルスルホニウムのルイス酸塩、トリアリルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。

【0015】接着剤の塗布量としては、積層されている有機EL構造体の大きさや有機EL素子で構成されるディスプレイの種類や構造等にもよるが、好ましくは $6 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 、特に $9 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 程度が好ましい。また、接着剤層の厚みとしては、通常封止板の配置位置の高さ、すなわち積層されている有機EL構造体の厚みに、所定の空隙を確保できる厚みとなり、特に規制されるものではないが、通常 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^3 \text{ nm}$ 、特に $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^3 \text{ nm}$ 程度である。

【0016】このような封止用接着剤から発生するガスとしては、硬化前と、硬化後に発生するガスに大別されるが、本発明では専ら有機EL素子の劣化に寄与する割合の高い硬化後に発生するガスについて問題にする。硬化後に発生するガスとしては、使用する樹脂の種類や触媒の種類などにより異なり、特に規制されるものではないが、例えば、アセトン、アクロレン、ジクロロメタン等の好ましくは炭素数1～10、特に1～7の低分子の置換基を有していてもよい直鎖状脂肪族炭化水素や、ベンゼン、ヨードベンゼン、塩化ベンゾイル等の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、複素環化合物、環状ジメチルシリコン等のシリコンを挙げることができる。これらのガスは主に重合反応によって生じ、触媒等に由来するものと考えられる。

【0017】発生したガスを定性、定量する方法としては、特に規制されるものではなく、通常のガスの定性、定量法を用いればよく、例えばガスクロマトグラフィー等を挙げることができ、特にヘッドスペース・ガスクロマトグラム・質量分析法が好ましい。また、発生するガスの加速評価を行うため、本発明では85℃で60分間保持したときに発生したガスの量を測定する。

【0018】測定されるガスの量は、各種ガスをベンゼン換算で総計 $200 \mu\text{g/g}$ 以下であり、好ましくは $150 \mu\text{g/g}$ 以下、特に $100 \mu\text{g/g}$ 以下が好ましい。その下限としては特に規制されるものではなく、 $0 \mu\text{g/g}$ であってもよいが、通常 $50 \mu\text{g/g}$ 程度である。

【0019】次に、本発明の封止用接着剤の評価方法についてより具体的に説明する。本発明では、接着剤から発生するガスが有機EL構造体へ影響を与えることを防止するものであり、接着剤の評価方法も、実際に有機EL素子に使用した場合と同一、あるいはこれに近い条件で行うことが好ましい。

【0020】従つて、例えば、基板と封止板に相当するガラス板とを用意し、これの一方に未硬化の接着剤を所定量塗布し、2つのガラス板をすりあわせながら所定の圧力で加圧し、ガラス板間に接着剤の薄層を形成する。このとき、有機EL構造体の厚み、および所定の空隙を確保するように所定の大きさのスペーサーを介在させる。その後、メタルハライドランプ等の硬化用ランプを用いて、接着剤を硬化させる。硬化後、ガラス板同士を剥離して、接着剤を露呈させ、ガラス基板上の接着剤を所定量取りだし、これを正確に秤量した後、分析用バイアル瓶等に入れて測定用試料とし、これから発生するガスを分析すればよい。

【0021】次に、図を参照しつつ本発明の有機EL素子について説明する。

【0022】図1は、本発明の有機EL素子の一構成例を示した断面概略図である。図において、本発明の有機

EL素子は、基板上1に有機EL構造体2と、この有機EL構造体2の上に所定の空隙を有するように配置される封止板3と、この封止板3の接続部3aに配置され、封止板3を基板1から所定の距離に維持する粒状、またはファイバー状のスペーサ4と、封止板を固定し、有機EL構造体を密閉するための封止用接着剤5を有する。図示例のように有機EL素子構造体の上端から封止板の接続部までの距離bは、有機EL構造体の高さcに、所定の空隙eをおいた距離dとなる。

【0023】次に本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けててもよい。なお、ホール輸送層は省略可能である。そして、電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0024】ホール注入電極としては、通常、基板側から発光した光を取り出す構造であるため、透明な電極が好ましく、ITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられるが、好ましくはITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)が好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しZnOの混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよい。

【0025】ホール注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnO<sub>2</sub>やZnOをドープしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものより発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、好ましくは0.1~4W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm<sup>2</sup>、特に0.2~5W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは2~100nm/min、特に5~50nm/minの範囲が好ましい。

【0026】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0027】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を行える一定以上の厚さを有すれば良く、通常5~50nm、特に10~300nmの範囲が好ましい。

【0028】成膜される電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、BaO、BaS、CaO、HfC、LaB<sub>6</sub>、MgO、MoC、NbC、PbS、SrO、TaC、ThC、ThO<sub>2</sub>、ThS、TiC、TiN、UC、UN、UO<sub>2</sub>、W<sub>2</sub>C、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrC、ZrN、ZrO<sub>2</sub>等の化合物を用いると良い。または安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAl·Ca(Ca:5~20at%)、Al·In(In:1~10at%)、Al·Li(Li:0.1~20at%未満)、Al·R[RはY、Scを含む希土類元素を表す]等のアルミニウム系合金やIn·Mg(Mg:50~80at%)等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体やAl·Li(Li:0.4~6.5(ただし6.5を含まず)at%)または(Li:6.5~14at%)、Al·R(R:0.1~25、特に0.5~20at%)等のアルミニウム系合金が圧縮応力が発生しにくく好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常このような電子注入電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は4.5eV以下であり、特に仕事関数が4.0eV以下の金属、合金が好ましい。

【0029】電子注入電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレスパッタを行うことで、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができる。ターゲットとしては前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分のターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0030】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

【0031】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1～5Paの範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAlLi合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20～65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0032】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>等の反応性ガスが使用可能である。

【0033】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためににはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm<sup>2</sup>、特に0.5～7W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。

【0034】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3～500nm程度とすればよい。

【0035】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側には保護電極を設けてよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al：90～100at%、Ti：90～100at%、TiN：90～100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、特に5at

%以下、特に2at%以下含有していてよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0036】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100～1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまう。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100～500nm程度、他の配線電極として機能される場合には100～300nm程度である。

【0037】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0038】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO<sub>x</sub>等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0039】そして、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止板を配置する。封止板は、湿気等の侵入を防ぐために前記の封止用接着材を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0040】また、有機EL構造体の厚みと、所定の空隙を確保できるように、接着剤により封止板を固定する際に所定の大きさのスペーサーを用いてよい。このようなスペーサーとしては、上記のような接着剤の膜厚に対応したものであればよく、その大きさとしては、好ましくは円換算の直径が、20000～1000nm、特に8000～1500nm程度のものが好ましい。また、その材質としては、好ましくはガラス、ジビニルベンゼン系等の樹脂等を挙げることができる。粒状またはファイバー状のスペーサーは、接着剤の層中に、0.01～30wt%、好ましくは0.1～5wt%程度含有される。

【0041】接着剤により密閉される有機EL素子内部には、好ましくは、He、N<sub>2</sub>、Ar等の不活性ガスが充填される。また、この気密空間内の不活性ガスの水分含有量は、100ppm以下、好ましくは10ppm以下、特に好ましくは、1ppm以下であることが望ましい。この水分含有量に特に下限値はないが、通常0.1ppm程度である。

【0042】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0043】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0044】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0045】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0046】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。ホールもしくは電子の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0047】本発明の有機EL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0048】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上す

る。

【0049】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げができる。

【0050】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロー-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロー-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロー-8-キノリノラタルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

【0051】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)I、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,

3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(II)I)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III)等がある。

【0052】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソービス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソービス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソービス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソービス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソービス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)等であってよい。

【0053】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0054】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0055】また、必要に応じて発光層は、少なくとも

一種以上のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種以上の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、この混合層中にドーパントを含有させることができることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~2.0wt%、さらには0.1~1.5wt%とすることが好ましい。

【0056】混合層では、キャリアのホッピング伝導バスができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こり難くなり、有機化合物がダメージを受け難くなり、素子寿命がのびるという利点があるが、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性を向上させることができる。

【0057】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0058】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3) を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0059】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0060】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらには10/90~90/10、特には20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0061】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0062】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ま

しいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0063】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアソール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0064】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設層する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができますため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0065】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールなしの誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアソール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、二トロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0066】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0067】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0068】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0069】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0070】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0071】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0072】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0073】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0074】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0075】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低

下する。

【0076】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}$ Pa以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01 \sim 1 \text{ nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0077】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0078】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0079】

【実施例】次に実験例、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0080】<実験例1>コーニング社製7059ガラス基板上に、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているスリーボンド製の30Y296Dを用い、これを未硬化の状態で100mg塗布した。さらに封止板として、別のコーニング社製7059ガラスを重ねて、基板同士を摺り合わせながら $3 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧し、ガラス基板と封止板間に接着剤の薄層を形成した。このとき、接着剤中には $7 \mu\text{m}$ のスペーサを $1 \text{ wt\%}$ 分散させ、接着剤の膜厚が $7 \mu\text{m}$ となるようにした。次い

表 1

で、ガラス基板越しに接着剤面に対して、メタルハライドランプを用い積算光量が6000mJとなるようにUV光を照射し、接着剤を硬化させた。硬化後、ガラス基板から封止板を剥離して接着面を露呈させ、これから50mg程度を目安にして接着剤をかき取った。採取した試料を正確に秤量した後、分析用バイアル瓶中に入れこれをヘッドスペースとして恒温槽中に配置すると共に、試料ガスをガスクロマトグラフへ導入するためのチューブを瓶の口に接続した。

【0081】試料をヘッドスペース・ガスクロマトグラフ・質量分析法(HS-GC-MS法)にて分析した。分析装置にはヒューレット・パッカード社製5970Bを用いた。測定条件としては、ヘッドスペースの恒温槽を85°Cで60分間保持し、発生したガスを分析した。このとき、バイアル瓶からガスクロマトグラフの試料導入口に至るループ温度を150°Cとした。ガスクロマトグラフのカラムにはHP-WAX: 0.2mm×25mを用い、カラムの温度を40~230°C(10°C/分)となるようにした。キャリアーガスにはヘリウムガス: 13psi(0.5ml/min)を用い、試料導入部のインジェクション温度を250°C、試料のスプリットレシオ: 50として2%導入するようにした。また、質量分析の条件として、マスモニタ: M/Z = 35~550とし、ディテクタの温度を280°Cとした。

【0082】TICの保持時間とマススペクトルから定性分析を行い、標準試料であるベンゼンの検量線換算から定量分析を行った。得られた結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

成分	保持時間 (min)	マススペクトル (m/z)	定性結果	発生量 (μg/g)
A	2.2	58, 4, 3	アセトン	2
H	2.4	56, 55, 53, 37	アクロレイン	8
B	3.1		ジクロロメタン	↓
I	3.1	59, 45, 39	不明	4
J	3.2	281, 207, 73	環状ジメチルシロキサン	↓
C	3.3	78, 73, 63	ベンゼン	13
K	5.1	355, 267, 207, 193, 73	環状ジメチルシロキサン	4
L	8.4	98, 83, 80, 69, 55, 42	シクロロヘキサン	23
D	11.7	204, 152, 127, 77, 51	ヨードベンゼン	↓
M	11.7	106, 105, 77, 51	塩化ベンゾイル(推定)	63
合計				118

【0084】表1から明らかなように、本発明の接着剤サンプルは、UV硬化後におけるガス発生量がベンゼン換算で総計 $118 \mu\text{g/g}$ と少ない値になっている。

【0085】<実験例2>実験例1において、比較サンプル用接着剤として、反応開始剤をメタロセン系化合物とした接着剤を用意し、その他は実験例1と同様にして

試料を分析した。その結果、比較接着剤サンプルは、UV硬化後におけるガス発生量がベンゼン換算で総計 $217 \mu\text{g/g}$ と極めて多い値になった。

【0086】<実験例1>実験例1で用いた本発明のサンプルを用いて有機EL素子を作製した。

【0087】ガラス基板上に、ITO透明電極(ホール

注入電極)を膜厚8.5nmで64ドット×7ラインの画素(一画素当たり $280 \times 280 \mu\text{m}$ )を構成するよう成膜、パターニングした。次いで、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MT DATA)を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル(以下、TPD)を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。次いで減圧を保ったまま、MgAgを共蒸着(2元蒸着)で蒸着速度比Mg:Ag=1:10にて200nmの厚さに成膜し、電子注入電極とした。さらに、減圧を保ったまま、このEL素子基板をスペッタ装置に移し、Alターゲットを用いたDCスペッタ法により、スペッタ圧力0.3PaにてAl保護電極を200nmの厚さに成膜した。この時スペッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。最後に、本発明の接着剤と直径7μmのスペーサーを用いて、実験例で用いたガラス材を封止板として接着し、密封した。

【0088】得られた有機EL素子に、大気雰囲気中で

直流電圧を印加し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動し、初期状態ではダーカスポットの発生が認められないことを確認した。次いで、温度60℃、湿度95%の加速条件下で100時間、および500時間保存した後、同一条件で駆動させ、ダーカスポットの発生について評価した。

【0089】本発明のサンプルは100時間駆動後では、 $64 \times 7 = 448$ 画素中、直径 $50 \mu\text{m}$ 以下のダーカスポットは発見されず、500時間駆動後に直径 $100 \mu\text{m}$ 以下のダーカスポットが1~5個確認された。

【0090】<比較例1>実施例1において、接着剤を実験例2で用いた比較用サンプルとした他は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について実施例1と同様にして評価したところ、100時間駆動後では、直径 $50 \mu\text{m}$ 以下のダーカスポットは発見されず、500時間駆動後に直径 $100 \mu\text{m}$ 以下のダーカスポットが10~15個確認された。

【0091】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、経時劣化を極力抑え、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供可能となった。

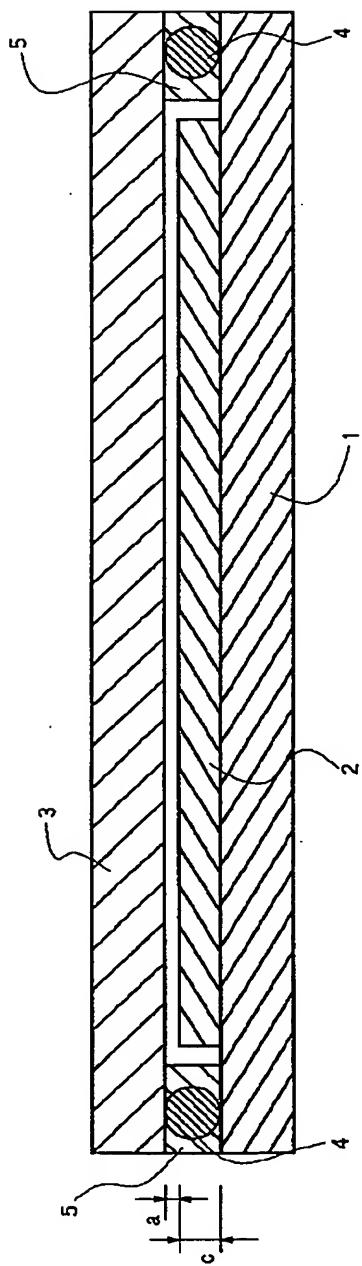
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の具体的な構成例を示した概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機EL構造体
- 3 封止板
- 4 スペーサー
- 5 接着剤

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内